

⑬ Int. Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)8月30日

C 01 B 33/20

6750-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 陽イオン交換性の遷移金属含有1:1型および2:1型フィロ珪酸塩の製造方法

⑯ 特 願 平1-340533

⑰ 出 願 平1(1989)12月27日

⑱ 発 明 者 水 谷 義 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
 ⑱ 発 明 者 福 嶋 喜 章 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
 ⑱ 発 明 者 岡 田 茜 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
 ⑲ 出 願 人 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1
 ⑳ 代 理 人 弁理士 高橋 克彦 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

陽イオン交換性の遷移金属含有1:1型
 および2:1型フィロ珪酸塩の製造方法

2. 特許請求の範囲

交換性イオンを構成する陽イオンの存在下で、遷移金属イオンを含む金属イオンと珪酸とを1:1型フィロ珪酸塩あるいは2:1型フィロ珪酸塩に対応するように仕込み比を選択して混合した混合溶液を得る第1工程と、

前記混合溶液に対して、1:1型フィロ珪酸塩あるいは2:1型フィロ珪酸塩に対応するように投入量を選択してアルカリを混合し、水和珪酸金属複合体の懸濁液を得る第2工程と、

前記懸濁液を室温程度の温度下で熱成させて1:1型あるいは2:1型の遷移金属含有フィロ珪酸塩を生成させ、かつこれに前記陽イオンを交換性イオンとして結合させる第3工程と、

を含むことを特徴とする陽イオン交換性の遷移金属含有1:1型および2:1型フィロ珪酸塩の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、八面体層にCo、Fe、Ni等の遷移金属を含み、かつ結晶層間に交換性陽イオンを結合した1:1型および2:1型フィロ珪酸塩の製造方法に関する。

〔発明の背景〕

粘土鉱物に代表されるフィロ珪酸塩は、珪酸の四面体層とMg、Al、Feなどの八面体層からなるが、四面体層と八面体層の種々のイオンによる置換や、四面体層、八面体層の組み合わせ方

(1:1型、2:1型)、さらには、結晶の層間に存在する水やイオンの種類によって多様な構造からなるグループを作っている。これらの複雑な構造をうまく制御して合成することができれば、天然にない優れた性質を有する珪酸塩が合成でき、

高度な機能材料への応用が拡大すると考えられる。

〔従来の技術〕

従来から、粘土鉱物の合成については多くの試みがなされ、それらの中のいくつかは触媒、吸着剤、レオロジー制御剤などに利用されている。例えば、鳥居らは、八面体層にCo、Ni、Cd、Cu、Fe、Mn、Pbを含むスメクタイトに類似の構造を有する膨潤性珪酸塩、即ち、2:1型のフィロ珪酸塩及びその製造方法について開示している（特開昭和62-297210号公報）。

〔従来技術の問題点〕

しかし、上記従来技術のように遷移金属原子をフィロ珪酸塩の結晶構造中に組み込んで、触媒、吸着剤、レオロジー制御剤等としての活性を有効に利用しようとする場合、2 : 1 型の結晶構造よりも 1 : 1 型の結晶構造の方が、単位重量あたりの表面積が大きい点、活性の遷移金属原子が表面近くに位置する点等からむしろ有利であると考えられる。しかし、1 : 1 型の遷移金属含有フィロ珪酸塩の合成については、上記従来技術も含め、

温での水熱合成処理を必要とせず、しかも陽イオン交換性の遷移金属含有 1 : 1 型および 2 : 1 型フィロ珪酸塩のいずれをも合成することができる製造方法を提供することを目的とする。

(第 1 発明の構成)

前記目的を達成するための第1発明の構成は、交換性イオンを構成する陽イオンの存在下で、遷移金属イオンを含む金属イオンと珪酸とを1:1型フィロ珪酸塩あるいは2:1型フィロ珪酸塩に対応するように仕込み比を選択して混合した混合溶液を得る第1工程と、

前記混合溶液に対して、1:1型フィロ珪酸塩あるいは2:1型フィロ珪酸塩に対応するように投入量を選択してアルカリを混合し、水和珪酸金属複合体の懸濁液を得る第2工程と、

前記懸濁液を室温度度の温度下で熱成させて
1:1型あるいは2:1型の遷移金属含有フィロ
珪酸塩を生成させ、かつこれに前記陽イオンを交
換性イオンとして結合させる第3工程と、
を含む陽イオン交換性の遷移金属含有1:1型お

今までのところ報告がない。一方天然に存する 1:1 型の遷移金属含有フィロ珪酸塩としてペコライト等があるが、これらは結晶層間に交換性陽イオンを結合していないため、凝集状態の層状珪酸塩の結晶層間隔が容易に開かず、分散性がない。従って、ペコライト等は、事実上、触媒等として有効に利用することができない。

また、前記従来技術は2:1型遷移金属含有フイロ珪酸塩の合成を可能にするものではあるが、100℃ないし350℃という高温条件下での水熱合成処理を必須の条件とするものであり、エネルギーコストが高むほか、大量合成にも適しない。さらにこのような高温の水熱処理を行う場合、熱的に不安定な生理活性物質等の共存下でフイロ珪酸塩を合成して例えば生体材料のような高機能複合材料を得ようとしても、活性物質が失活してしまう。

〔本願發明の説明〕

(發明の目的)

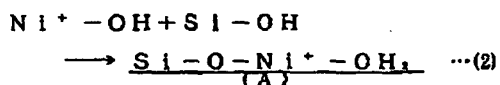
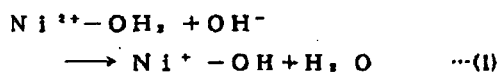
上記従来技術の問題点に鑑み、本願発明は、高

よび 2 : 1 型フィロ珪酸塩の製造方法である。

(第 1 発明の作用効果)

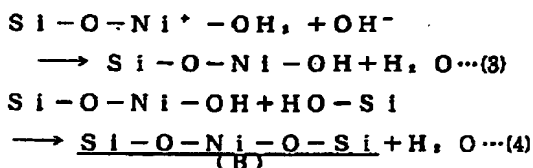
第1発明の製造方法によって、従来合成されたことがなく、かつ天然にも存在しない陽イオン交換性の遷移金属含有1:1型フィロ珪酸塩を合成することができる。しかも、第1工程での仕込み比の選択及び第2工程でのアルカリの投入量の選択によっては、陽イオン交換性の遷移金属含有2:1型フィロ珪酸塩を合成することもできる。

即ち、金属イオン（ニッケルを例にとる）と珪酸とを混合した第1工程の混合溶液に第2工程のアルカリを加えて行くと、以下に示す反応により、まず1:1型の結晶断片状の水和珪酸金属複合体（A）が生成する。



そして珪酸が過剰、即ち、金属イオンに対して
2 : 1 型フィロ珪酸塩に対応する仕込み比以上の

比率で存在するとき、更にアルカリを投入して行くと、2:1型の結晶断片状の水和珪酸金属複合体(B)が生成する。



一方、前記の1:1型水和珪酸金属複合体(A)が生成した時点で珪酸が過剰でない場合、あるいはアルカリの投入量を1:1型フィロ珪酸塩に対応する量に抑えてそれ以上投入しない場合には、前記複合体(A)が生成したところで反応が停止し、前記複合体(B)は生成しない。

上記の二通りの生成プロセスによってそれぞれ得られた断片状の複合体(B)あるいは複合体(A)は、続く第3工程(熟成工程)において、断片同士が結晶面に沿う平面方向につながって行くことで結晶成長を起こし、それぞれ2:1型あるいは1:1型の遷移金属含有フィロ(層状)珪酸塩を生成する。そして、これらのフィロ珪酸塩

を付加した機能材料を製造することも可能となる。
(第1発明のその他の発明の説明)

次に、第1発明をより具体化したその他の発明について説明する。

前記第1工程において、遷移金属イオンを含む金属イオンと珪酸とは、水溶液の状態で混合される。例えば、珪酸の水溶液にM(金属イオン)の塩化物、硫酸塩、硝酸塩などを加え、均一な混合溶液とする。珪酸の水溶液は、例えば、オルト珪酸ナトリウムを蒸留水に溶解し、鉍酸をpH3になるまで滴下する事によって得られる。ここで用いる鉍酸としては、塩酸、硫酸、硝酸などを例示することができる。鉍酸の濃度は、0.1-5M、より好ましくは1-2Mである。金属イオンと珪酸とのモル比は、1:1型フィロ珪酸塩を生成させるには0.75:1~5:1程度、2:1型フィロ珪酸塩を生成させるには0.5:1~0.75:1程度が望ましい。

上記オルト珪酸ナトリウム中のナトリウムはフィロ珪酸塩の結晶層間に結合する交換性陽イオン

の結晶層間に交換性の陽イオンが結合するのである。

従って、第1工程における金属イオンと珪酸との仕込み比、あるいは第2工程におけるアルカリの投与量を選択することによって、陽イオン交換性の遷移金属含有1:1型あるいは2:1型フィロ珪酸塩を選択的に合成することができるのである。

又、第1発明の製造方法は、前記特開昭62-297210号公報に開示された従来技術のような高温条件下での水熱合成を必要とせず、常温度の温度下での熟成によって1:1型および2:1型フィロ珪酸塩が製造される。従って、エネルギーコストが高まず、かつオートクレーブ等の特別の水熱合成用容器中で反応を行わせる必要がないので、設備コスト面でも有利であり、大量合成も容易になる。さらに、第1発明のプロセスが室温程度の温度下で進行することから、熱的に不安定な生理活性物質(蛋白質酵素等)の共存下でフィロ珪酸塩を合成して、生体材料など高度な機能

となるものである。第1工程の交換性陽イオンは、上記のような珪酸塩以外の他の化合物の形態で反応系に加えても良い。1:1型あるいは2:1型フィロ珪酸塩における遷移金属イオンを含む金属イオンと交換性陽イオンとの組成比は、金属イオンの使用量によって決定する。従って金属イオンの使用量を制御する限りにおいて、交換性陽イオンを反応系に過剰に投入しておくことは構わない。

金属イオンとしては、Mg、Al、Fe、Co、Ni等の2価あるいは3価の金属陽イオンが挙げられ、また、交換性陽イオンとしては、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン等が挙げられる。

前記第2工程で投入するアルカリとして、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水等の任意のアルカリを用いることができる。アルカリは、水溶液の形態で、第1工程の混合溶液に対して徐々に滴下するのが望ましく、前記金属イオンと投入するアルカリとのモル比は、1:1型フ

フィロ珪酸塩を生成させるには1:0.5~1:5程度、2:1型フィロ珪酸塩を生成させるには1:2~1:8程度が望ましい。但し、前記した金属イオンと珪酸とのモル比が1:1型フィロ珪酸塩に対応しているときは、珪酸とアルカリとのモル比を2:1型フィロ珪酸塩に対応するように設定しても、2:1型フィロ珪酸塩は生成しない。

前記第3工程においては、第2工程で得た断片状の複合体(B)あるいは複合体(A)の懸濁液を室温程度の温度下で数日間熟成させる。この結果、陽イオン交換性の1:1型あるいは2:1型の遷移金属含有フィロ珪酸塩が得られる。なお、第2工程で得られる懸濁液を、例えば100℃~300℃程度で水熱処理を行っても良いが、このような処理は必要条件ではない。

第3工程の後処理として、1:1型あるいは2:1型のフィロ珪酸塩をろ過で集め、水洗の後、乾燥、粉碎を行う。例えば、40℃で真空乾燥することによって、生成物を得ることができる。
(生成物の説明)

ロ珪酸塩と他種の材料とで複合材料を製造しようとする場合等に有利である。例えば、合成樹脂との複合材料を製造する場合において、樹脂ポリマーの末端基が正に荷電している場合等にはその末端基が陽イオン交換反応によってフィロ珪酸塩に直接に結合するので、強度性の大きな複合材料を得ることができる。

次に、遷移金属が層状結晶構造に組み込まれているために、触媒、吸着剤、塗料添加剤、プラスチック添加剤、生理活性機能材料等として使用する際に安定性が高まり、操作性も良くなる。

また、1:1型フィロ珪酸塩は2:1型フィロ珪酸塩に比し、より薄い層状結晶構造に比べて表面積が大きく、触媒作用や吸着作用を受ける物質との接触が容易である。しかも、2:1型フィロ珪酸塩では金属八面体層が珪素四面体層によってサンドイッチ状に挟まれているのに対し、1:1型フィロ珪酸塩では金属八面体層の片側の面が解放されているため、遷移金属の活性が発現し易い。以上の点から、触媒反応や吸着反応等の効率化、迅速化

次に、本願発明によって得られる陽イオン交換性の1:1型および2:1型フィロ珪酸塩について説明する。まず、1:1型のフィロ珪酸塩は、一般式 $M_{1-X}Si_XO_4(OH)_2$ 、 Z 、(式中の X の値は $0 < X < 3$ であり、 M は八面体層を構成する金属イオンであってその一部又は全部を遷移金属イオンが占め、 Z は交換性陽イオンである。)で示される陽イオン交換性の遷移金属含有1:1型フィロ珪酸塩であり、金属原子(その一部又は全部を遷移金属原子が占める。)を含む金属八面体層と、珪素四面体層とが2層に重なった扁平板状の結晶層間に交換性陽イオンが結合した構造である。

結晶層間に交換性陽イオンが結合しているため、結晶同士の凝集力が弱く、適当な液体媒質中において層間距離が容易に開く。このことは、上記の1:1型フィロ珪酸塩が天然のペコライト等とは異なり、液体媒質中での分散性が良いことを意味している。さらに、上記交換性陽イオンが他種の陽イオンと交換可能であるために、1:1型フィ

を図る上で、1:1型フィロ珪酸塩は2:1型フィロ珪酸塩よりも有利である。

本願発明によって得られる2:1型のフィロ珪酸塩については、例えば前記特開昭62-297210号公報に開示されたものと同様であるので、その詳しい説明を省略する。

[実施例]

(実施例1)

オルト珪酸ナトリウム(市販品)2.07gを蒸留水200mlに溶解し、2Nの塩酸を約18ml加えて溶液のpHを3.0に調整した。ここへ、塩化ニッケル6水和物(市販特級試薬)6.4gを加え、溶解させて均一溶液を得た(Ni/Si仕込み比、3.0)。この溶液を、1N水酸化ナトリウム5.4mlで2~4分/mlの速度でゆっくりと滴定した(OH⁻/Ni比、2.0)。得られた懸濁液を室温(23℃)で3日間放置した。沈澱物を吸引ろ過で集め、水洗後、40℃で10時間真空乾燥し、X線回折の測定を行った。その結果を第1図の(a)で示す。第1図(a)における2θのd

値における(200)のピーク、1.54Åの(060)のピーク、4.5~4.6Åの(020)のピーク、8.6Åの(001)のピーク等より、本実施例の生成物が陽イオン交換性の遷移金属含有1:1型フィロ珪酸塩であることを認めた。

(実施例2)

オルト珪酸ナトリウム2.07gを蒸留水200mlに溶解し、2Nの塩酸を約18ml加えて溶液のpHを3.0に調整した。ここへ、塩化ニッケル8水和物3.2gを加え、溶解させて均一溶液を得た(Ni/Si仕込み比、1.5)。この溶液を1N水酸化ナトリウム40.5mlで2~4分/mlの速度でゆっくりと滴定した(OH⁻/Ni比、3.0)。得られた懸濁液を室温(23℃)で3日間放置した。沈澱物を吸引ろ過で集め、水洗後、40℃で10時間真空乾燥し、X線回折の測定を行った。その結果を第1図(b)に示す。第1図(b)における10.0Åの(001)のピーク、4.5Åの(020)のピーク、2.6Åの(200)のピーク、1.54Åの(060)のピーク等から、生成

物は陽イオン交換性の遷移金属含有1:1型フィロ珪酸塩であることを認めた。

(実施例3)

オルト珪酸ナトリウム2.07gを蒸留水200mlに溶解し、2Nの塩酸を約18ml加えて溶液のpHを3.0に調整した。ここへ、塩化ニッケル8水和物1.1gを加え、溶解させて均一溶液をえた(Ni/Si仕込み比、0.5)。この溶液を1N水酸化ナトリウム22.5mlで2~4分/mlの速度でゆっくりと滴定した(OH⁻/Ni比、5.0)。得られた懸濁液を室温(23℃)で3日間放置した。沈澱物を吸引ろ過で集め、水洗後、40℃で10時間真空乾燥し、X線回折の測定を行った。その結果を第1図(c)で示す。第1図(c)における1.6Åの(001)のピーク、4.5Åの(020)のピーク、2.6Åの(200)のピーク、1.54Åの(060)のピーク等から、陽イオン交換性の遷移金属含有2:1型フィロ珪酸塩であることを認めた。

(実施例のまとめ)

各実施例の生成物は、上記したX線回折パターン、赤外線吸収スペクトル、熱分析、元素分析、電子顕微鏡観察等の手法によっても確認することができる。

各実施例における生成物の結晶構造が1:1型か2:1型かの判断は、下記の4種類の既知粘土鉱物のX線回折パターンにおける(001)ピークのd値との対比からも確認される。

カオリナイト	1:1型	層間水無	7.2Å
ハロイサイト	1:1型	層間水有	10.1Å
パイロフェライト	2:1型	層間水無	9.1Å
モンモリロナイト	2:1型	層間水有	14.0Å

なお、上記各実施例の他にも行った多数の実施例をまとめて見ると、生成物が1:1型結晶構造、2:1型結晶構造あるいはアモルファス構造(C軸方向の規則性がなく、結晶構造未発達)のいずれの形態をとるかは、金属イオンと珪酸とのモル比(M/Si比)およびアルカリと金属イオンとのモル比(OH⁻/M比)により決定されることが分かった。その結果を第2図に示す。第2

図において、四角形で示したものは1:1型フィロ珪酸塩、白抜き丸で示したものは、2:1型のフィロ珪酸塩、黒塗りの丸で示したものはアモルファス構造のものを示す。図中のカッコ内の数字は各実施例について具体的に測定した結晶層間距離(単位はÅ)である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は第1~第3実施例における生成物のX線回折パターンを示す図、第2図はM/Si比およびOH⁻/M比と生成物の結晶形態との関係を示す図である。

特許出願人

株式会社豊田中央研究所

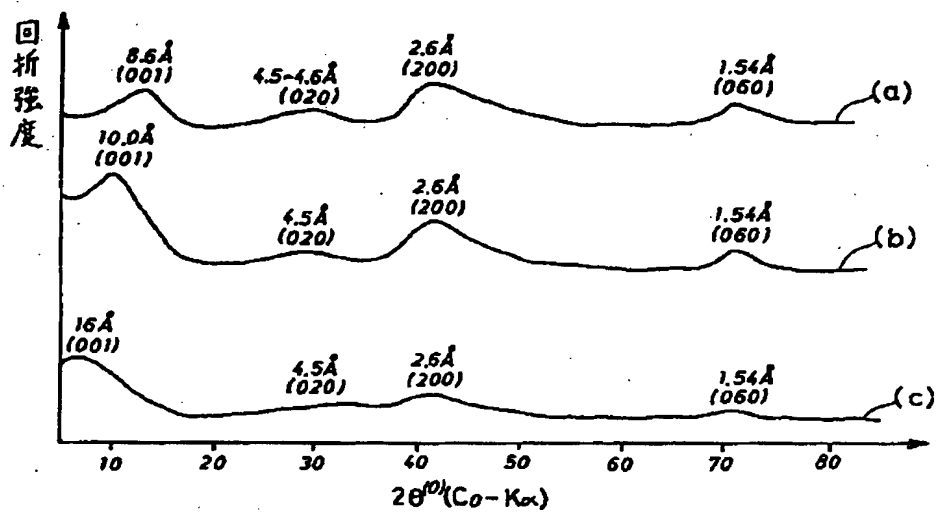
代理人

弁理士 高橋 克彦

(外3名)



第1圖



第2圖

